

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/105055 A1

- (51) 国際特許分類: H01B 5/14, 13/00, B32B 7/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007543
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 26 日 (26.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-147265 2003 年 5 月 26 日 (26.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神田 広行 (KANDA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 日本曹達株式会社内 Tokyo (JP). 瀬田 康弘 (SETA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒2908530 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 8 日本曹達株式会社千葉工場内 Chiba (JP). 大芦 竜也 (OOASHI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒2908530 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 8 日本曹達株式会社千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 松橋 泰典 (MATSUHASHI, Yasusuke); 〒1008165 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 日本曹達株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIGHT-TRANSMITTING SUBSTRATE WITH TRANSPARENT ELECTROCONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 透明導電膜付透光性基板

(57) Abstract: A light-transmitting substrate with a transparent electroconductive film, which comprises a light-transmitting substrate and, formed thereon, a continuous transparent electroconductive film having a film thickness of 2 to 12 nm, wherein, preferably, the transparent electroconductive film is an aggregate of columnar single crystals, the transparent electroconductive film has a maximum surface roughness in the range of 1 to 20 nm and an average surface roughness in the range of 0.1 to 10 nm, the transparent electroconductive film is a thin film of tin-doped indium oxide, tin atoms are uniformly distributed in the thin film of tin-doped indium oxide, the light-transmitting substrate with a transparent electroconductive film exhibits a transmittance for a light having a wave length of 400 nm of 88% or more, a transmittance for a light having a wave length of 350 nm of 85% or more, and a transmittance for all lights of 90% or more. The light-transmitting substrate with a transparent electroconductive film exhibits satisfactorily high transparency.

(57) 要約: 本発明は十分に高透明である透明導電膜付透光性基板を提供することを目的とし、それは透光性基板上に膜厚が 1.2 ~ 2 nm の連続する透明導電膜を形成してなる透明導電膜付透光性基板であり、好ましくは、透明導電膜が柱状単結晶の集合体であり、透明導電膜の最大表面粗さが 1 ~ 20 nm の範囲であり、透明導電膜の平均表面粗さが 0.1 ~ 10 nm の範囲であり、透明導電膜は錫ドープ酸化インジウムの薄膜であり、錫ドープ酸化インジウムの薄膜中にスズ原子が均一に分布しており、波長 400 nm の光に対する透過率が 88% 以上であり、波長 350 nm の光に対する透過率が 85% 以上であり、全光線透過率が 90% 以上である透明導電膜付透光性基板である。

明 細 書

透明導電膜付透光性基板

技術分野：

本発明は高透明な導電膜付透光性基板に関する。

従来技術：

薄膜透明導電膜付透光性基板としては、特開平 7-242442 号公報には、錫ドープ酸化インジウム（ITO）の膜厚が 23 nm で 550 nm の透過率が 95.1%（図 1 より 400 nm の透過率は 87.6% とと思われる）のものが記載されており、特開平 7-242443 号公報には、ITO の膜厚が 20 nm で透過率が 400 nm で 86.8%、500 nm 92.2% のものが記載されている。一方、透明導電膜付透光性基板の導電膜は nm レベルの極薄膜にすると連続膜にはならないと思われていた。

発明の開示：

高透明な透明導電膜付透光性基板が求められているが、上記した公報の ITO 膜でも、可視光域（380～780 nm）において、必ずしも十分に高透明であるとはいえない。

本発明は十分に高透明である透明導電膜付透光性基板を提供することを目的とする。本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、透明導電膜付透光性基板の導電膜を nm レベルの極薄膜の連続膜を得ることに成功し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下である。

（１）透光性基板上に膜厚が 12～2 nm の連続する透明導電膜を形成してなる透明導電膜付透光性基板。

（２）透明導電膜が柱状単結晶の集合体であることを特徴とする（１）に記載の透明導電膜付透光性基板。

（３）透明導電膜の最大表面粗さが 1～20 nm の範囲であることを特徴とする

(1) ~ (2) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

(4) 透明導電膜の平均表面粗さが 0.1 ~ 10 nm の範囲であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

(5) 透明導電膜が錫ドープ酸化インジウムの薄膜であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

(6) 錫ドープ酸化インジウムの薄膜中にスズ原子が均一に分布していることを特徴とする (5) に記載の透明導電膜付透光性基板。

(7) 透明導電膜が基板上にスプレー熱分解法またはパイルゾル法で製造された導電膜であることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

(8) 導電膜を基板上の温度が 400 ~ 750 °C の範囲で成膜することを特徴とする (7) に記載の透明導電膜付透光性基板。

(9) 波長 400 nm の光に対する透過率が 88 % 以上であることを特徴とする (1) ~ (8) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

(10) 波長 350 nm の光に対する透過率が 85 % 以上であることを特徴とする (1) ~ (9) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

(11) 全光線透過率が 90 % 以上であることを特徴とする (1) ~ (10) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

本発明において、透光性基板としては、入手しやすく、光透過性やその他の物性面で優れたガラス基板、または樹脂基板が好ましい。ガラス基板は、アルカリガラスと、無アルカリガラスとに大別できる。アルカリガラスは、安価であり、入手が容易なためコスト的メリットが大きい。アルカリ金属酸化物を 13 ~ 14 % 程度含有し、これらのアルカリ金属からの汚染を防止する対策が必要であること、耐熱性に劣る等の欠点を有する。一方、無アルカリガラスは、アルカリ金属の汚染の心配がなく、耐熱性を有し好ましい。

アルカリガラスとしては、例えば SiO_2 : 72 重量%、 Al_2O_3 : 2 重量%、 CaO : 8 重量%、 MgO : 4 重量%、 Na_2O : 13.5 重量% の組成のソーダ石灰ガラス等が知られており、無アルカリガラスとしては、例えば SiO_2 : 49 重量%、 Al_2O_3 : 10 重量%、 B_2O_3 : 15 重量%、 BaO : 25 重量% の組成

のホウケイ酸（7059）ガラスや、 SiO_2 ：53重量％、 Al_2O_3 ：11重量％、 B_2O_3 ：11重量％、 CaO ：2重量％、 MgO ：2重量％、 BaO ：15重量％、 ZnO ：6重量％の組成のホウケイ酸（AN）ガラス、 SiO_2 ：54重量％、 Al_2O_3 ：14重量％、 B_2O_3 ：15重量％、 MgO ：25重量％の組成のホウケイ酸（NA-40）ガラス、ホウケイ酸（BLC）ガラス、無アルカリ（OA-10）ガラス等が知られている。

これらのガラス等の基板の表面粗さとしては、平均表面粗さ $R_a \leq 10 \text{ nm}$ 、最大表面粗さ $R_{\text{max}} \leq 50 \text{ nm}$ が好ましく研磨してもよい。特に、アルカリガラスを用いた基板では、平均表面粗さ $R_a \leq 10 \text{ nm}$ 、最大表面粗さ $R_{\text{max}} \leq 50 \text{ nm}$ 、無アルカリガラスを用いた基板では、平均表面粗さ $R_a \leq 5$ 、最大表面粗さ $R_{\text{max}} \leq 20 \text{ nm}$ が好ましい。その下限値としては特に規制されるものではないが、通常、平均表面粗さ $R_a \geq 0.1 \text{ nm}$ 、最大表面粗さ $R_{\text{max}} \geq 0.5 \text{ nm}$ 程度である。ガラス基板の表面粗さを上記範囲内に調整する方法としては、ダイヤモンド、酸化セリウム等を用いた鏡面研磨等すればよい。

樹脂として具体的には、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート等のポリエステル、ポリエーテルスルホン系樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリスチレン、アクリル樹脂等からなるフィルム、シート、または板を例示することができる。特に、透明性および成形性の点から、ポリオレフィン系の透明熱硬化性樹脂からなるものが好ましく、不飽和基を2個以上有する多官能単量体を含有した組成物を重合させてなるポリオレフィン系共重合体がより好ましく用いられる。

不飽和基を2個以上有する上記の多官能単量体の具体例としては、(i) エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の多価アルコールのジ、トリ、テトラ（メタ）アクリレート類、(ii) p-

ジビニルベンゼン、*o*-ジビニルベンゼン等の芳香族多官能単量体、(iii) (メタ)アクリル酸ビニルエステル、(メタ)アクリル酸アリルエステル等のエステル類、(iv)ブタジエン、ヘキサジエン、ペンタジエン等のジエン類、(v)ジクロロフォスファゼンを原料として重合多官能基を導入したフォスファゼン骨格を有する単量体、(vi)トリアリルイソシアヌレート等の異原子環状骨格を有する多官能単量体等が挙げられる。

上記の透明熱硬化性樹脂は、耐光性、耐酸化劣化性および帯電防止性の各観点から、各種紫外線吸収剤、酸化防止剤および帯電防止剤を含有したものであることが好ましい。透明熱硬化性樹脂が上記のポリオレフィン系共重合体である場合、当該ポリオレフィン系共重合体は、紫外線吸収性あるいは酸化防止性を有する単量体を使用したものであることが好ましい。このような単量体の好ましい例としては、不飽和二重結合を有するベンゾフェノン系紫外線吸収剤、不飽和二重結合を有するフェニルベンゾエート系紫外線吸収剤、ヒンダードアミノ基を置換基として有する(メタ)アクリル酸単量体等が挙げられる。これらの単量体は、目的とするポリオレフィン系共重合体を得るために使用する単量体の全量に対して0.5～20wt%の範囲で使用されていることが好ましい。

用いる樹脂基板の表面状態は、表面粗さの二乗平均値が30nm以下で、かつ、当該平坦面上における500 μ m角の領域内に存在する60nm以上の突起の数が20個以下の面であることが好ましい。なお、上記の平坦面について本発明でいう「表面粗さの二乗平均値」とは、表面の凹凸についてその高さの平均値からのずれの二乗平均値であり、表面の凹凸の大きさの程度を意味する。また、本発明でいう「平坦面上における500 μ m角の領域内に存在する60nm以上の突起の数」とは、前記の平坦面上に任意に10箇所設定した500 μ m角の領域の各々に存在する高さ60nm以上の突起の数の平均値を意味する。各領域内の突起の高さおよびその数は、電子顕微鏡、原子間力顕微鏡等を用いて求めることができる。

上述した平坦面を有するものであればいかなる重合方法および成形方法によって得られたものであってもよい。また、その厚みは目的とする用途等に応じて適宜選択可能であるが、当該透明熱硬化性樹脂基板が上述したポリオレフィン系共重

合体からなる場合には、その厚みは、機械的特性を考慮して0.1～1.5mmであることが好ましく、0.1～1.0mmであることがより好ましい。

透光性基板と透明導電膜との間には必要に応じて透明導電膜にアルカリ成分等が侵入するのを防止するために無機酸化物膜を形成することができる。無機酸化物膜として具体的には、ケイ素酸化物 (SiO_x)、アルミニウム酸化物 (Al_2O_x)、チタン酸化物 (TiO_x)、ジルコニウム酸化物 (ZrO_x)、イットリウム酸化物 (Y_2O_x)、イッテルビウム酸化物 (Yb_2O_x)、マグネシウム酸化物 (MgO_x)、タンタル酸化物 (Ta_2O_x)、セリウム酸化物 (CeO_x) またはハフニウム酸化物 (HfO_x)、有機ポリシラン化合物から形成されるポリシラン膜、 MgF_2 膜、 CaF_2 膜、 SiO_x と TiO_x の複合酸化物等からなる膜を例示することができる。

無機酸化物膜の膜厚は材質によって適宜変更可能であるが、概ね2～20nmの範囲内である。膜厚があまりに薄いとアルカリ成分等が侵入するのを防止することができない。一方、膜厚があまりに厚いと光透過性が低下する。

無機酸化物膜の表面の平坦性は、当該無機酸化物膜の下地である前述した基板における平坦面の平坦性と同程度に高いことが望ましい。このような平坦性を有する無機酸化物膜は、直流方式、マグネトロン方式、高周波放電方式等のスパッタリング法や、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、ディップ法、スプレー熱分解法、パイロゾル法等の方法によって形成することができる。いずれの方法によって無機酸化物膜を形成する場合でも、成膜時の基板温度は、前述した基板が実質的に熱変形を起こさない温度とすることが好ましい。

透明導電膜としては、錫ドープ酸化インジウム (ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム (IZO)、アルミニウムドープ酸化亜鉛、FTO、ATO、ZnO、 SnO_2 、 In_2O_3 等の膜が挙げられ、好ましくはITO膜である。透明導電膜は、光透過率を高める場合薄ければ薄いほどよいが島状構造とならない連続膜である必要があるので、膜厚は12～2nm、好ましくは10～2nm、光透過率を高めるためには9～2nm、さらに光透過率を高めるためには8～2nmが好ましい。本発明の透明導電膜付透光性基板の光透過率は、波長400nmの光に対する透過率が好ましくは88%以上、さらに好ましくは90%以上、全光線透過率が好

ましくは90%以上、さらに好ましくは92%以上、もっと好ましくは93%以上である。また、透明導電膜付透光性基板はより短波長である波長350nmの光に対する透過率も好ましくは85%以上でありこれは大きい方が好ましい。

透明導電膜としてITOを用いた場合、通常 In_2O_3 と SnO_2 とを化学量論組成で含有するが、酸素量は多少これから偏倚していてもよい。 $\text{InO}_X \cdot \text{SnO}_Y$ とすると、Xは1.0～2.0、Yは1.6～2.4の範囲が好ましい。 In_2O_3 に対し SnO_2 の混合比は、0.05～40重量%の範囲が好ましく、さらに、1～20重量%、さらには5～12重量%の範囲が好ましい。 SnO_2 の比率が高いと熱的安定性が増す。

透明導電膜の製造方法としては、基板上に薄膜を成膜する方法であれば特に制限されず、具体的には、スパッター法、電子ビーム法、イオンプレーティング法、スクリーン印刷法又は化学的気相成長法(CVD法)、スプレー熱分解法、パイロゾル法等を例示することができるが、特にスプレー熱分解法、パイロゾル法を好ましく例示することができる。

より具体的には、スパッター法によれば、金属(例えばインジウム、亜鉛等)及びドーパされる金属(例えばスズ、フッ素、フッ素化合物、アルミニウム等)の混合物及び酸素ガス、或いは金属酸化物(例えば酸化インジウム、酸化亜鉛等)を焼結させたもの等をターゲットとして用い、電子ビーム法やイオンプレーティング法によれば、金属(例えばインジウム、亜鉛等)及びドーパされる金属(例えばスズ、フッ素、フッ素化合物、アルミニウム等)の混合物及び酸素ガス、または金属酸化物(例えば酸化インジウム、酸化亜鉛等)を焼結させたもの等を蒸発物質として用いることにより、前記透明導電膜を成膜することができる。

スパッタ法を用いてITOからなる導電膜を形成する場合、好ましくは In_2O_3 に SnO_2 をドーパしたターゲットを用いたDCスパッタ、あるいはRFスパッタ法により形成することが好ましい。

スパッタガスとしては特に限定するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。また、これらのガスに、 O_2 を20%以下含有していてもよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常0.1～20Pa程度でよい。

成膜時の基板温度としては、好ましくは150～500℃、特に200～400℃の範囲が好ましい。

I T O等の導電膜成膜後に所望により加熱処理を行うことができる。加熱処理の温度としては、好ましくは100～550℃、より好ましくは150～300℃の範囲が好ましく、その処理時間は、好ましくは0.1～3時間、より好ましくは0.3～1時間が好ましい。処理雰囲気としては、大気、窒素、酸素、水素添加窒素雰囲気、有機溶媒添加大気もしくは窒素雰囲気等が好ましい。

C V D法、スプレー熱分解法、パイロゾル法等に用いるインジウム化合物としては、熱分解して酸化インジウムになる物質が好ましく、具体的には、インジウムトリスアセチルアセトナート ($\text{In}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$)、インジウムトリスベンゾイルメタネート ($\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCH}_3)_3$)、三塩化インジウム (InCl_3)、硝酸インジウム ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$)、インジウムトリイソプロポキシド ($\text{In}(\text{OPr-i})_3$)等を例示することができ好ましくはインジウムトリスアセチルアセトナートである。

また、スズ化合物としては、熱分解して酸化第2スズになるものを好ましく用いることができ、具体的には、塩化第2スズ、ジメチルスズジクロライド、ジブチルスズジクロライド、テトラブチルスズ、スタニアスオクトエート ($\text{Sn}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_2$)、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズビスアセチルアセトナート等を挙げることができる。

なお、前記インジウム化合物及びスズ化合物に加えて、第3成分として、Mg、Ca、Sr、Ba等の周期律表第2族元素、Sc、Y等の第3族元素、La、Ce、Nd、Sm、Gd等のランタノイド、Ti、Zr、Hf等の第4族元素、V、Nb、Ta等の第5族元素、Cr、Mo、W等の第6族元素、Mn等の第7族元素、Co等の第9族元素、Ni、Pd、Pt等の第10族元素、Cu、Ag等の第11族元素、Zn、Cd等の第12族元素、B、Al、Ga等の第13族元素、Si、Ge、Pb等の第14族元素、P、As、Sb等の第15族元素、Se、Te等の第16族元素等の単体若しくはこれらの化合物を添加してI T O膜を形成することも好ましい。

これらの元素の添加割合は、インジウムに対して、0.05～20原子%程度

が好ましく、添加元素によって添加割合は異なり、目的とする抵抗値にあった元素及び添加量を適宜選定することができる。

パイロゾル法またはスプレー熱分解法によりガラス基板上にITO膜を成膜する方法としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルブチルケトン、アセチルアセトン等ケトン類等の有機溶媒に上位例示したインジウム化合物及びスズ化合物を溶解させて混合溶液とした後、該混合溶液をキャリアガス中に微粒子化して分散させ、予め400～750℃、好ましくは400～550℃に加熱したガラス基板と常圧下接触させる方法により製造することができる。該混合溶液の微粒子化は、超音波霧化法、スプレー法等によって行うことができ、均一な粒径の微粒子を安定して発生させることができる超音波霧化法が好ましい。キャリアガスとしては、酸化性ガス、通常、空気が使用される。

上記パイロゾル法を用いた場合、該混合溶液の微粒子と加熱されたガラス基板との接触により、ガラス基板上にITO膜組成を有する結晶核が生成し、その核が成長するにつれて隣接する核と接触し、その接触核は相互に拘束されるため成長は基板面に対して垂直方向が主流となり、その結果配向した柱状単結晶の複合体であるITO膜が得られやすくなり、このITO膜はエッチング性がよい。パイロゾル法でITO膜を成膜した場合には、スズ原子が、基板から膜表面に向かって膜中に均一に分布するのでこの場合は得られた膜を均一なものにするために研磨しなくてもよい。この場合、均一とは、スズ原子が膜表面に偏析していないことであり、スズ/インジウムの原子比において膜表面の値が膜中の平均値の2倍を超えていないことをいう。

透明導電膜は結晶質導電膜であるのが好ましい。その膜構造は特に制限されるものではなく、塊状結晶が積層した構造であってもよいが、中でも柱状単結晶の集合体であるのが好ましい。透明導電膜は、グレインサイズは、20～100nmの範囲であるのが好ましい。結晶子の形状は、特に限定されるものではないが、球形または回転楕円形が好ましく、突起、角が少ない方が好ましい。なお、結晶子の形状及び大きさの評価は、透過型顕微鏡（TEM）を用いて表面を観察することで行うことができる。また、本発明の透明導電膜は、最大表面粗さ R_{max} が、好ましくは1～20nm、さらに好ましくは1～15nmの範囲、平均表面粗さ

Raが好ましくは0.1～10nm、さらに好ましくは0.1～1nmの範囲である。

以上のように基板上に成膜された導電膜に対して、必要に応じてさらに、UVオゾン照射、あるいは、酸素イオン、窒素イオン、アルゴンイオン等のイオンの照射を行ってもよい。UVオゾン照射の条件は、例えば、光源の主波長2537オングストローム、1849オングストローム、照射槽内の酸素ガス導入量10リットル/分、基板温度10～30℃、照射時間10分～5時間である。また、イオン照射の条件は、例えば、照射槽内圧 10^{-6} ～ 10^{-1} Pa、照射ドライブ電圧10～1000V、照射時間10秒～1時間である。また、上述したUVオゾン照射およびイオン照射は、所望の表面凹凸を有する導電膜に対して行ってもよい。UVオゾン照射やイオン照射を行った場合には、基板を損傷させることなく、導電膜表面の清浄化を図ることができる。

図面の簡単な説明：

図1は、実施例1～4で作成したITOガラスの分光特性（透過率）を示す。

図2は、実施例1～4で作成したITOガラスの分光特性（反射率）を示す。

図3は、実施例3で作成したITOガラスの原子間力顕微鏡で得られた表面写真である。

図4は、実施例5～6で作成したITOガラスのESCAによるITO膜の深さ方向でのインジウムとスズの含有量の測定結果を示す。

発明を実施するための最良の形態：

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

実施例1

パイロゾル法によりガラス基板にITO膜を作成した。即ち、 SiO_2 膜（膜厚10nm）をプレコートしたホウケイ酸（BLC）ガラス研磨基板（ $260 \times 220 \times 0.4$ mm）を500℃に加熱したコンベアー炉の中にベルトコンベアーで投入し、原子比で12%のスズ原子を含む、塩化第2スズーインジウムアセ

チルアセトナートのアセチルアセトン溶液を霧滴状にして空気をキャリアガスとしてコンベアー炉の中に吹き込み、ガラス基板の表面に接触させて熱分解させることにより膜厚12nmのITO膜を形成させた。得られたITO膜の表面抵抗値は1.7K Ω /□であった。また原子間力顕微鏡（AFM）で膜表面を観察したところ、平均表面粗さRaは0.7nm、最大表面粗さRmaxは12nmであった。得られたITOガラスの分光特性の透過率を図1に、反射率を図2に示す。

実施例 2

ベルトコンベアー速度および薬剤霧化量を調整する以外は実施例1と同様にし、膜厚が10nmのITO膜を形成させた。

得られたITOガラスの分析結果を表1に、分光特性の透過率を図1に、反射率を図2に示す。

実施例 3

パイロゾル法によりガラス基板にITO膜を作成した。即ち、SiO₂膜（膜厚10nm）をプレコートしたホウケイ酸（BLC）ガラス研磨基板（260×220×0.4mm）を500℃に加熱したコンベアー炉の中にベルトコンベアーで投入し、原子比で12%のスズ原子を含む、塩化第2スズ-インジウムアセチルアセトナートのアセチルアセトン溶液を霧滴状にして空気をキャリアガスとしてコンベアー炉の中に吹き込み、ガラス基板の表面に接触させて熱分解させることにより膜厚8nmのITO膜を形成させた。AFMで膜表面を観察したところ、平均表面粗さRaは0.8nm、最大表面粗さRmaxは13nmであった。得られたITOガラスの分光特性の透過率を図1に、反射率を図2に示す。

実施例 4

ベルトコンベアー速度および薬剤霧化量を調整する以外は実施例3と同様にし、膜厚が6nmのITO膜を形成させた。

得られたITOガラスの分析結果を表1に、分光特性の透過率を図1に、反射率を図2に、AFMで得られた表面写真を図3に示す。

表 1

実施例	ITO膜厚 (nm)	Ra (nm)	Rmax (nm)	透過率		全光線 透過率	抵抗値 (K Ω /□)	導通の 有無
				(400nm)	(550nm)			
1	12	0.7	12	90	92	93	1.7	有
2	10	0.9	14	90	92	93	4.8	有
3	8	0.8	13	91	92	93		有
4	6	0.6	9	92	93	93		有

実施例 1 ～ 4 で得られた ITO ガラスは洗浄しても ITO 膜が剥離せずアルカリ剥離にも浸食されなかった。

実施例 5

薬剤を原子比で 5 % のスズ原子を含む、塩化第 2 スズーインジウムアセチルアセトナートのアセチルアセトン溶液にし、ベルトコンベアー速度および薬剤霧化量を調整する以外は実施例 1 と同様にして、膜厚が 10 nm の ITO 膜を形成させた。

得られた ITO ガラスの全光線透過率は 93 % であった。膜中の金属原子の組成を ESCA を用いて測定したところ、表面から基板に向かって膜中にスズ原子が偏析せずに均一に存在していた。測定結果を図 4 に示す。

実施例 6

ベルトコンベアー速度および薬剤霧化量を調整する以外は実施例 5 と同様にして、膜厚が 8 nm の ITO 膜を形成させた。得られた ITO ガラスの全光線透過率は 93 % であった。膜中の金属原子の組成を ESCA を用いて測定したところ、表面から基板に向かって膜中にスズ原子が偏析せずに均一に存在していた。測定結果を図 4 に示す。

産業上の利用可能性：

本発明の透明導電膜付透光性基板は、高透明であり、デバイスの省光量・省エネ化ができ、液晶ディスプレイ (LCD)、液晶調光装置、LCD レンズ等の電極として好適であり産業上の利用価値は高い。

請 求 の 範 囲

1. 透光性基板上に膜厚が12～20nmの連続する透明導電膜を形成してなる透明導電膜付透光性基板。
2. 透明導電膜が柱状単結晶の集合体であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜付透光性基板。
3. 透明導電膜の最大表面粗さが1～20nmの範囲であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。
4. 透明導電膜の平均表面粗さが0.1～10nmの範囲であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。
5. 透明導電膜が錫ドーパ酸化インジウムの薄膜であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。
6. 錫ドーパ酸化インジウムの薄膜中にスズ原子が均一に分布していることを特徴とする請求項5に記載の透明導電膜付透光性基板。
7. 透明導電膜が基板上にスプレー熱分解法またはパイルゾル法で製造された導電膜であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。
8. 導電膜を基板上の温度が400～750℃の範囲で成膜することを特徴とする請求項7に記載の透明導電膜付透光性基板。
9. 波長400nmの光に対する透過率が88%以上であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。
10. 波長350nmの光に対する透過率が85%以上であることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。
11. 全光線透過率が90%以上であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

图 1

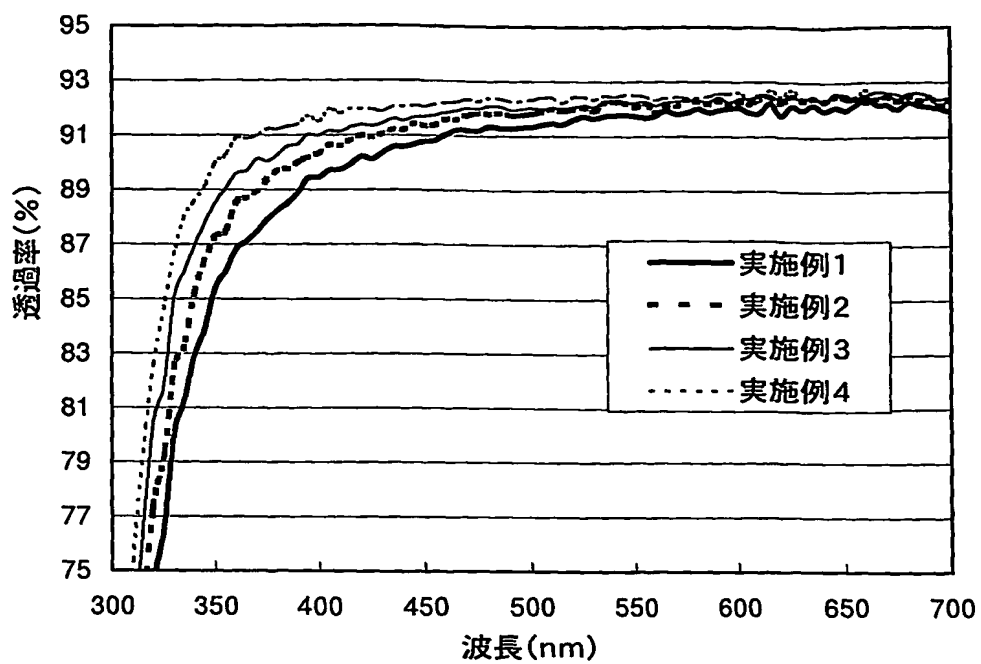


图 2

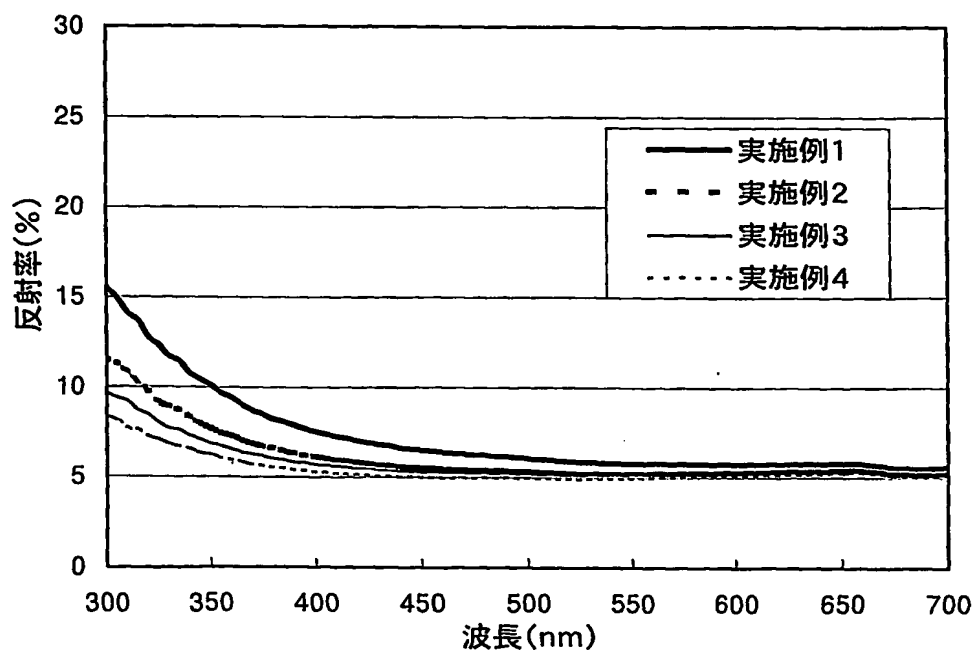


図 3

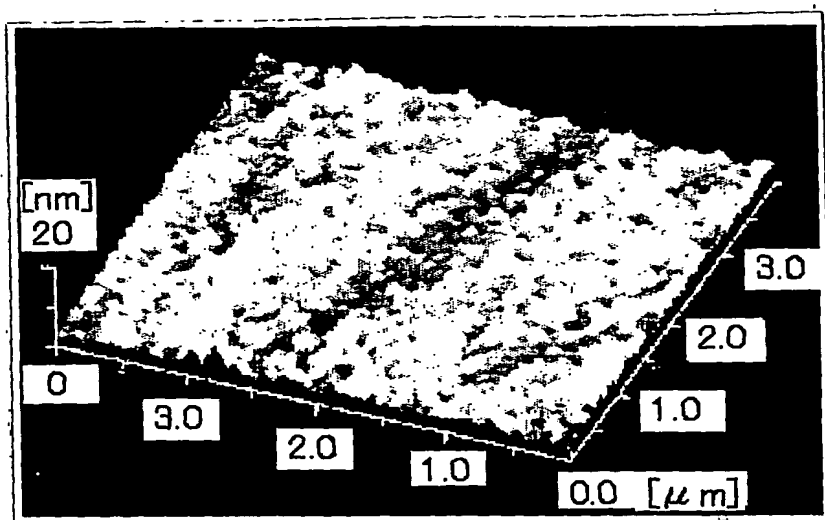
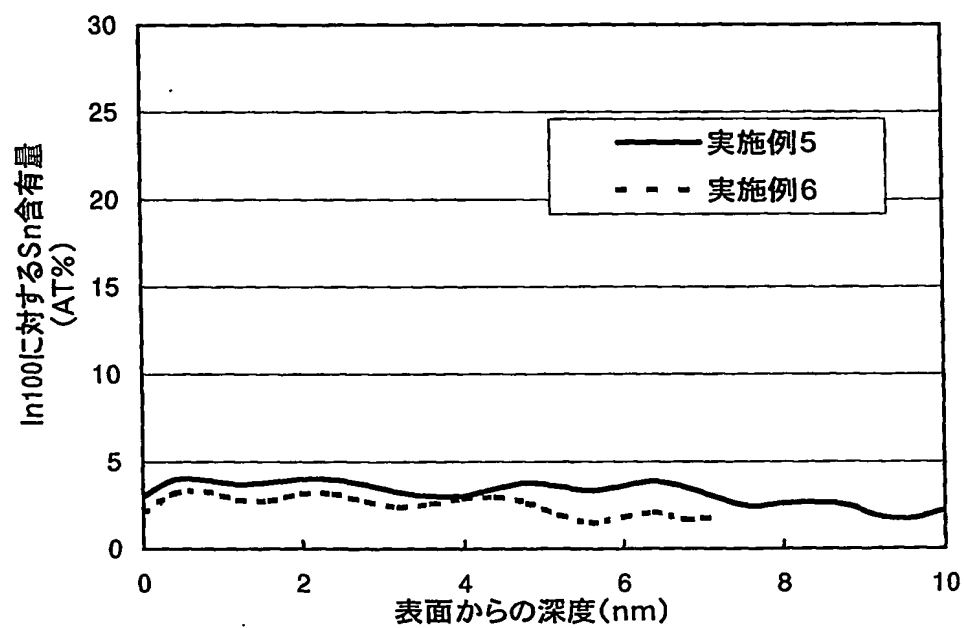


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B5/14, H01B13/00, B32B7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B5/14, H01B13/00, B32B7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-67460 A (TDK Corp.), 09 March, 1999 (09.03.99), Claims; Par. Nos. [0009] to [0021] (Family: none)	1, 3-6, 9-11 2, 7, 8
X Y	JP 11-126689 A (TDK Corp.), 11 May, 1999 (11.05.99), Claims; Par. Nos. [0024] to [0036] (Family: none)	1, 3-6, 9-11 2, 7, 8
X Y	JP 11-138685 A (Fujimori Kogyo Co., Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims; Par. No. [0036] (Family: none)	1, 5, 6, 9-11 2-4, 7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 August, 2004 (09.08.04)

Date of mailing of the international search report
31 August, 2004 (31.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007543

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-367435 A (Onoike Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 December, 2002 (20.12.02), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1, 5, 6, 9-11 2-4, 7, 8
X Y	JP 7-173610 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 11 July, 1995 (11.07.95), Claims & US 5786094 A Claims	1, 9-11 2-4, 7, 8
Y	JP 10-53418 A (Japan Science and Technology Corp.), 24 February, 1998 (24.02.98), Claims; Par. No. [0013] (Family: none)	2, 7, 8
Y	JP 7-330336 A (Kawai Musical Inst. Mfg. Co., Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims (Family: none)	2, 7, 8
Y	JP 2002-194287 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims; Par. No. [0040] (Family: none)	3, 4
Y	JP 2002-47559 A (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), 15 February, 2002 (15.02.02), Claims (Family: none)	3, 4
Y	JP 2002-170430 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 June, 2002 (14.06.02), Claims; Par. No. [0029] (Family: none)	3, 4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B5/14, H01B13/00, B32B7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B5/14, H01B13/00, B32B7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-67460 A (ティーディーケイ株式会社) 1999. 03. 09 【特許請求の範囲】、【0009】-【0021】 (ファミリーなし)	1、3-6、 9-11
Y		2、7、8
X	JP 11-126689 A (ティーディーケイ株式会社) 1999. 05. 11 【特許請求の範囲】、【0024】-【0036】 (ファミリーなし)	1、3-6、 9-11
Y		2、7、8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 08. 2004

国際調査報告の発送日

31. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之

4X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-138685 A (藤森工業株式会社) 1999. 05. 25 【特許請求の範囲】、【0036】 (ファミリーなし)	1、5、6、 9-11
Y		2-4、7、8
X	JP 2002-367435 A (尾池工業株式会社) 2002. 12. 20 【特許請求の範囲】、【0010】 (ファミリーなし)	1、5、6、 9-11
Y		2-4、7、8
X	JP 7-173610 A (工業技術院長) 1995. 07. 11 【特 許請求の範囲】	1、9-11
Y	& US 5786094 A Claims	2-4、7、8
Y	JP 10-53418 A (科学技術振興事業団) 1998. 02. 24 【特許請求の範囲】、【0013】 (ファミリーなし)	2、7、8
Y	JP 7-330336 A (株式会社河合楽器製作所) 1995. 12. 19 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	2、7、8
Y	JP 2002-194287 A (住友大阪セメント株式会社) 200 2. 07. 10 【特許請求の範囲】、【0040】 (ファミリーなし)	3、4
Y	JP 2002-47559 A (住友重機械工業株式会社) 2002. 0 2. 15 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	3、4
Y	JP 2002-170430 A (旭硝子株式会社) 2002. 06. 1 4 【特許請求の範囲】、【0029】 (ファミリーなし)	3、4